

**Ueber die Elektrolyse von
Bernsteinsäure und Photolyse von
essigsauren Uranylacetatlösungen
im sichtbaren Licht**

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT II

DER

UNIVERSITÄT ZÜRICH

VON

PETER MARTIN SACK

VON ZÜRICH

BEGUTACHTET VON HERRN PROF. DR. KLAUS CLUSIUS

ZÜRICH 1953

BRUNNER & BODMER

**Ueber die Elektrolyse von
Bernsteinsäure und Photolyse von
essigsauren Uranylacetatlösungen
im sichtbaren Licht**

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT II

DER

UNIVERSITÄT ZÜRICH

VON

PETER MARTIN SACK

VON ZÜRICH

BEGUTACHTET VON HERRN PROF. DR. KLAUS CLUSIUS

ZÜRICH 1953

BRUNNER & BODMER



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Meiner lieben Mutter gewidmet

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anregung und unter der Leitung von Herrn Prof. K. Clusius. Meinem verehrten Lehrer möchte ich hier herzlich danken für die mannigfache Anleitung und Förderung, die er mir in so reichem Masse zukommen liess.

Den Herren Dr. E. Schuhmacher und Dr. H. Mollet möchte ich anbei meinen herzlichen Dank aussprechen für die Mithilfe bei den Gaswägungen.

Ebenso danke ich Herrn Gerber für die vorzügliche Zubereitung der Quarzschneide an der Mikroschwebewaage.

INHALTSVERZEICHNIS

I. Mikroschwebewaage	6
II. Ueber die Elektrolyse von Bernsteinsäure	16
A. Einleitung	16
B. Experimentelles	17
C. Ergebnisse und Diskussion der Elektrolysen-Resultate	28
III. Ueber die Photolyse essigsaurer Uranylacetat-Lösungen im sichtbaren Licht	34
A. Einleitung	34
B. Experimentelles	35
C. Resultate und Diskussion zu den Messungen	40
D. Zum Mechanismus der Methan- bzw. Deuteriomethan-Bildung	41
IV. Zusammenfassung	44

1. MIKROSCHWEBWAAGE

1.) ZWECK DER WAAGE

Die hier beschriebene Gas-Mikroschwebwaage dient zur Bestimmung der Dichte kleiner Gasmengen. Es sollen noch 2 ccm Gas (gemessen bei Atm.-Druck) gewogen werden können, wenn ein Gas von der Dichte der Luft vorliegt. Dabei ist eine Genauigkeit von 1:1000 anzustreben. Das Instrument dient zur Analyse von binären Isotopengemischen, sowie zur Reinheitsprüfung von Gasdarstellungen.

2.) PRINZIP DER WAAGE

Ein mit einem Uebergewicht versehener, auf einer Schneide ruhender Auftriebswaagebalken ist so austariert, dass er bei einem bestimmten Druck (250 mm Hg-Säule) schwebt. Es wird als Eichung der Schwebedruck eines Gases mit bekanntem Molgewicht bestimmt und nachher mit dem Schwebedruck eines Gases unbekannten Molgewichts verglichen. Dies entspricht einer Schwebedruckbestimmung zweier in ihrem Auftrieb gleichen Gase.

Dieses Prinzip der Wägung wurde zuerst von B.D. Steele und M. Grant¹⁾ versucht und dann von R. Whytlaw und W. Ramsay²⁾ zur Dichtemessung des Argons verwendet. F.W. Aston³⁾ untersuchte mit einer Mikroschwebwaage binäre Isotopengemische. Ein allgemein brauchbares vorzügliches Präzisionsinstrument schufen dann A. Stock und G. Ritter⁴⁾. Sie erzielten eine Genauigkeit von 1:20'000. Die hier beschriebene Mikroschwebwaage wurde im wesentlichen nach den Angaben von K. Clusius und P. Hölemann⁵⁾ ausgeführt.

1) P. Steele und K. Grant; Proc. Roy. Soc. London (A) 82, 580 (1909).

2) R. Whytlaw und W. Ramsay; Proc. Roy. Soc. London (A) 84, 536 (1911).

3) F.W. Aston; Proc. Roy. Soc. London (A) 89, 440 (1914).

4) A. Stock und G. Ritter; Z. phys. chem. 119, 333 (1926).

5) K. Clusius u. P. Hölemann; Z. phys. chem. (B) 35, 261 (1937).

3.) AUFBAU DER WAAGE

a) Das schwingungsfähige System (Fig. 1)

Das aus bestem Quarz hergestellte Waagesystem besteht aus einem Waagebalken mit einer Auftriebskugel von 10 mm Durchmesser, welche ein Volumen von ca. 0,5 ccm einnimmt, und mit wasserdampffreier Luft von Atm.-Druck gefüllt ist. In kürzestmöglichem Abstand der Auftriebskugel wurde am Waagebalken eine ca. 5 mm lange Schneide angeblasen. Diese hat einen Winkel zwischen 45 und 60 Grad. Sie wurde aus einem luftfreien Quarzstück durch Ausziehen am Knallgasbebläse hergestellt ($1 - 1\frac{1}{2}$ mm). Mittels Petroleum und Pariserrotsand wurde an der Drehbank die Schneide an einem Gummizapfen völlig eben und glänzend poliert. Die letzten Unebenheiten wurden unter einem Mikroskop aufgesucht und von Hand beseitigt. Die Verlängerung des Waagebalkens enthält das Gegengewicht, das mit leichtem Uebergewicht zu einer feinen Spitze ausgezogen wurde. Die Länge des Balkens ist so dimensioniert, dass das System im Gehäuse gut schwingen kann. Das Waagesystem ruht mit seiner Schneide auf einem runden, hochpolierten Achatscheibchen von 1,5 mm Durchmesser und 1 mm Höhe.

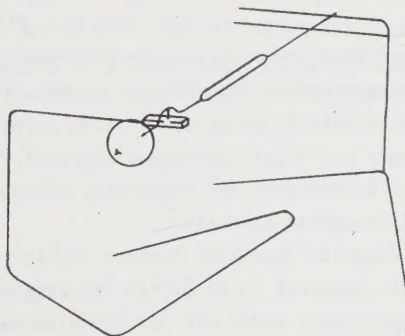


Fig. 1 Experimentiergestell zur Ermittlung des Schwebedruckes.

Das Scheibchen wurde mit Schellack auf dem im Gehäuse angeblasenen **Pyrex-**glastisch festgeklebt. Der so aufgestellte Waagebalken hat bei Schwebedruck eine durch die Justierung am Gehäuse bedingte Schwingungsamplitude von ca. 1,5 mm. Das System wurde so austariert, dass es innerhalb von 20 mm Schwebedruckdifferenz frei schweben kann.

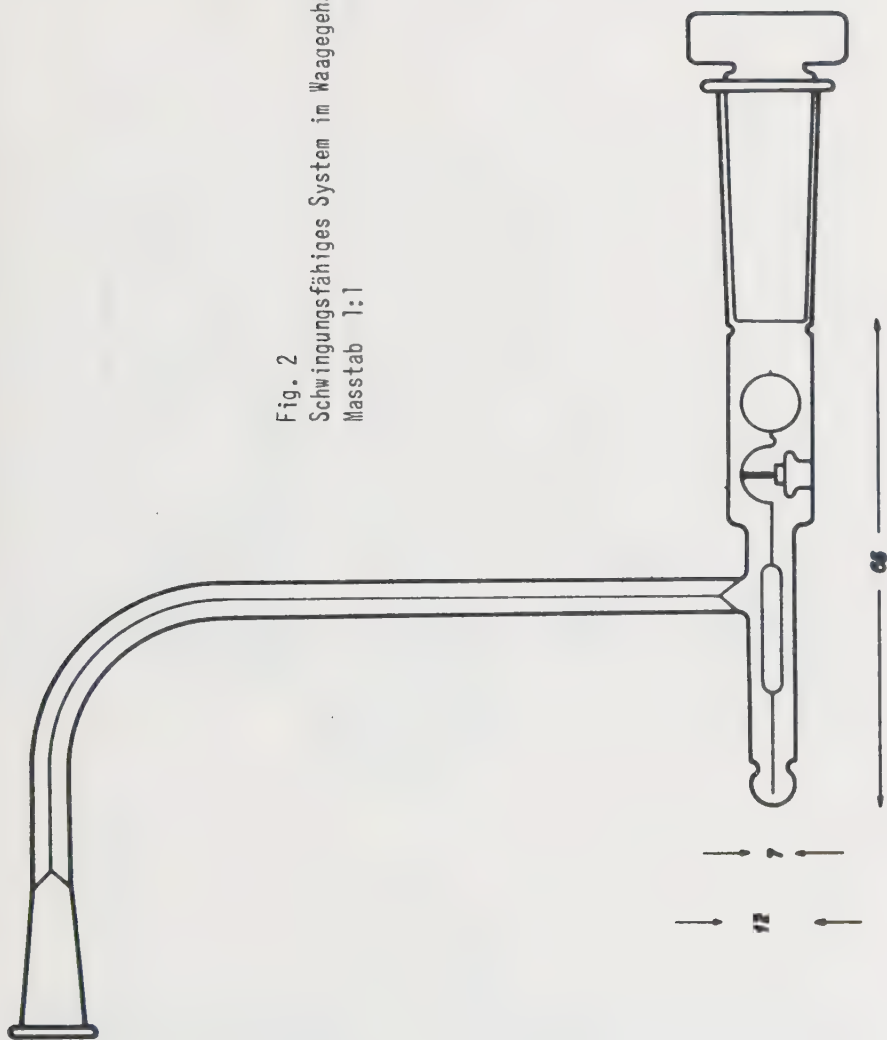
Zum Zwecke des Ausbalancierens auf einen bestimmten Druck wurde ein kleines Gestell (Skizze 1) aus Pyrexglas angefertigt. Um das Herunterfallen des labilen Systems zu verhindern, wurde ein zweites Gestell zum Auflegen und Beschränken des Schwingungsbereiches hergestellt. Beides wurde in einen Exsiccator gestellt und so das Waagesystem solange auf seine Empfindlichkeit und seinen Schwebedruck geprüft, bis es den gewünschten Anforderungen genügte. Das Gewicht des gesamten schwingungsfähigen Systems beträgt rund 0,35 Gramm.

b) Das Waagegehäuse

Das Gehäuse wurde nach den in Fig. 2 angegebenen Daten aus Pyrexglas geblasen. Die Öffnung zur Einführung des Waagebalkens mit Auftriebskugel wurde durch einen 11/10-Normalschliffzapfen geschlossen. In den Schliffzapfen wurden einige Körner radioaktive Pechblende mit Glaswolle eingeblasen. Zwei weitere Pechblendestückchen wurden ausserhalb des Gehäuses auf der Höhe der Schneide angebracht. In der Pyrexkapillare wurde zur Verhinderung von Quecksilberdampf-Niederschlägen auf dem Waagesystem ein dünner Goldfaden von ca. 10 cm Länge eingeführt. Dieser wurde so angebracht, dass er zu einem kleinen Teil in den Messingkonus hineinreicht, der die Stahlkapillare mit dem Gehäuse verbindet. Die Stahlkapillare wurde geerdet. Dank der γ -Strahlung der Pechblende und dieser Erdung konnten die Messungen frei von jeder elektrostatischen Aufladung vorgenommen werden. Das Gehäuse wurde auf einem nivellierbaren Dreibein-Messingtisch mittels eines Holzklotzes befestigt. Um das Waagegehäuse wurde eine Kammer aus Aluminiumblech angebracht, die innen mit Filz ausgekleidet wurde. Zur Beobachtung der Temperatur während den Messungen wurde in die Kammer ein Thermometer gestellt.

Die schwierigste manuelle Operation besteht im Einführen des Waagebalkens ins Gehäuse. Um die äusserst feine Spitze des schwingungsfähigen Systems ohne Beschädigung einzubringen, wurde mit der Schneide nach oben in das umgedrehte Gehäuse eingefahren, mit dem Schliffzapfen sofort geschlossen und rasch das Ganze in die Normallage gebracht. Dabei ist darauf zu achten, dass die Schneide auf das Achattischchen zu stehen kommt.

Fig. 2
Schwingungsfähiges System im Waagegehäuse
Maßstab 1:1



c) Die Ablesevorrichtung

Die exakte Ruhelage des Balkens kann durch ein beleuchtetes Mikroskop bei ca. 20-facher Vergrößerung und einer okularen Mikrometerskala von 100 Skalenteilen Länge auf $\frac{1}{2}$ Skalenteil genau abgelesen werden.

4.) GESAMTE MESSANORDNUNG (Fig. 3)

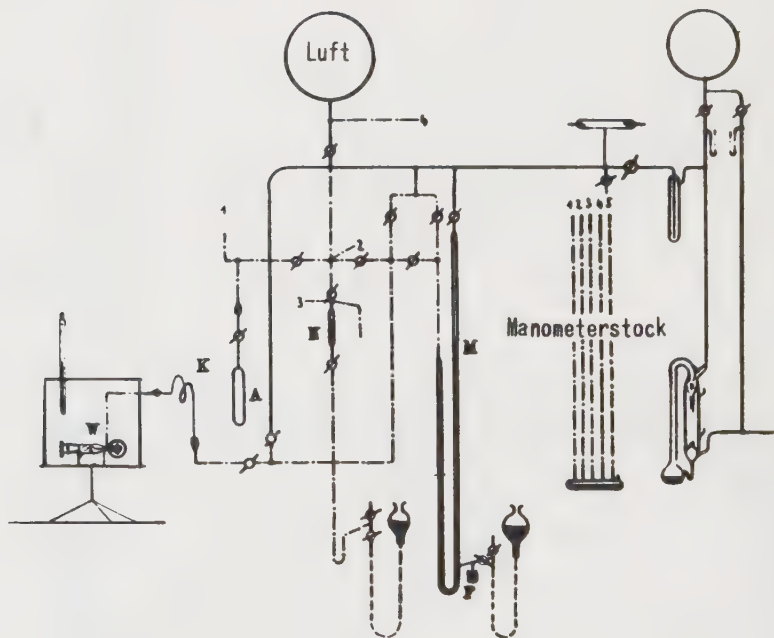


Fig. 3 ---- Kapillarrohre

Die Waage steht durch eine ca. 35 cm lange, spiralig gebogene Stahlkapillare K mit der Füllapparatur und dem 5 mm weiten Manometer M in Verbindung. Bei A werden die zu messenden Gasproben angehängt. Man lässt dann vorsichtig soviel Gas in die Waage und das Manometer strömen, wie zum Schweben eben nötig ist, wozu für Luft 250 mm gehören. Der Schwebedruck wird auf 0,02 mm genau mit einem von Wild & Co. in Heerbrugg gelieferten Kathetometer abgelesen. Die Feinregulierung des Manometers F ermöglicht mit einer Schraube eine Druck-

änderung von 0,02 mm bis ca. 20 mm. Die Änderung und die dabei auftretenden Zeigerausschläge werden graphisch aufgetragen. Die zu Relativmessungen benötigte Luft wird in dem entsprechend bezeichneten Ballon aufbewahrt.

5.) VORNAHME DER MESSUNG

Die vollständig evakuierte Apparatur wird aus dem Luftbehälter bis zum Schweben der Waage vorsichtig mit dem Eichgas gefüllt. Man ermittelt zuerst mit dem Eichgas eine Gerade nach Fig. 4, wobei mindestens 3 Wertepaare bestimmt werden, indem man den Quecksilberstand in (H) mit dem Kathetometer misst, und bei 3 Messungen den Druck in engen Grenzen mittels der Feineinstellung (F) variiert. Die geringe Druckänderung hat eine Verschiebung des Waagebalkens um einige Skalenteile zur Folge. Hierauf wird während etwas 20 Minuten ausgepumpt. Dabei darf das Entladerohr nie gebraucht werden, solange die Verbindung zur Waage offen steht, um elektrische Aufladungen des Quarzes zu vermeiden. Wie mit dem Eichgas wird nun die Messung mit dem Fremdgas vorgenommen und ebenso eine Gerade bestimmt. Nach der Messung wird das Gas durch Ausfrieren in der Ampulle (A) wieder zurückkondensiert und die ganze Apparatur wiederum auf H.V. evakuiert. Stehen mehrere Proben zur Messung bereit, so wird die Eichmessung wiederholt. Dadurch wird eine gegenseitige Kontrolle der Messungen möglich. Die Schwebedrucke für Luft stimmen dabei innerhalb der durch Temperaturschwankungen bedingten Fehlergrenze überein. Die Ablesungen an der Waage sowie am Kathetometer werden am besten nur von einer Person ausgeführt, um grösseren Temperaturschwankungen im Messraum entgegenzuwirken.

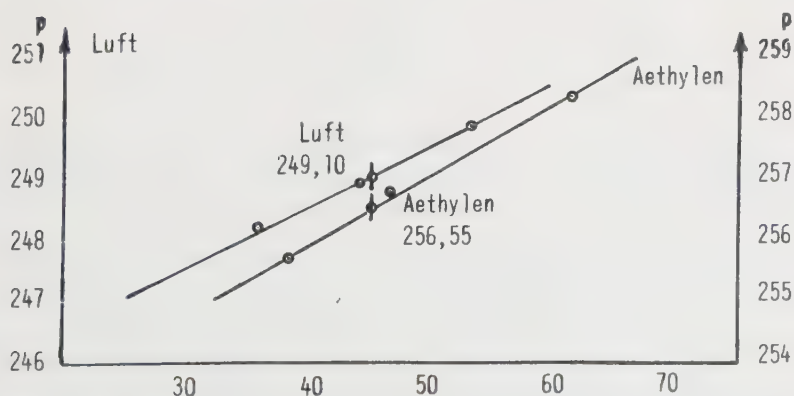


Fig. 4
Schema der Messanordnung zur Bestimmung von Gasdichten mit Mikroschwebewaage.

6.) BERECHNUNG DER ERGEBNISSE

Zur Berechnung der Ergebnisse werden aus den Kurven nach Fig. 4 für denselben Skalenteil die Schwebedrucke interpoliert. Es gilt dann in erster Näherung

$$M_1 = M_2 \frac{p_2}{p_1}$$

Zur genauen Auswertung müssen Korrekturen für die Abweichung vom idealen Gaszustand vorgenommen werden. Vernachlässigbar sind die Korrekturen für die Kompressibilität der Auftriebskugel, selbst wenn Eich- und Probegas wesentlich verschiedene Schwebedrucke besitzen.

Als Beispiel der Auswertung sind hier die in Fig. 4 festgehaltenen Werte wiedergegeben.

Die Messungen am Kathetometer ergaben für das Eichgas sowie für Äthylen, als zu bestimmendes Gas, folgende Werte:

Luft. Temp.	22,4°C	22,6°C	22,7°C	Äthylen		
				23,0°C	23,1°C	23,1°C
Skt.	36	44	53	39	47	62
Kathetometer	248,38	249,01	249,87	255,84	256,88	258,45

Für Luft ergibt sich nach Fig. 4 auf dem Skalenwert 45 ein Schwebedruck von 249,10 mm, für Äthylen einen solchen von 256,55 mm. Es folgt daraus, das Molegewicht in erster Näherung für Äthylen zu

$$\text{Molgew. Äthylen} = \frac{28,961 \cdot 249,10}{256,55} = 28,10$$

Der so erhaltene Wert ist infolge der Abweichung vom idealen Gasgesetz etwas zu hoch und muss korrigiert werden. Die Korrektur erfolgt nach K. Onnes mittels Virialkoeffizienten.

Allgemein kann als Zustandsgleichung das Polynom

$$pv = A \left\{ 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^4} + \frac{E}{v^6} + \frac{F}{v^8} \right\}$$

gelten. Die Koeffizienten A, B usw. werden Virialkoeffizienten genannt und als Polynom nach T dargestellt. Der erste Virialkoeffizient A hat den Wert RT. Be-

schränkt man sich auf das Gebiet kleiner Drucke (einige Atmosphären), und bricht man die Reihe nach dem zweiten Glied ab, so wird

$$p \cdot v = RT \left\{ 1 + \frac{B}{v} \right\} \approx RT + Bp.$$

Aus der van der Waalschen Gleichung ergibt sich unter diesen Voraussetzungen und bei Vernachlässigung von Gliedern höherer Ordnung

$$p \cdot v = RT + \left(b - \frac{a}{RT} \right) p$$

also

$$B = b - \frac{a}{RT}$$

Am besten ermittelt man B nicht aus a und b, sondern durch Bestimmung der Dichte unter Normalbedingungen. Man erhält dann für 0°C

$$B = \frac{\text{Molgewicht}}{\text{Normaldichte}} - 22414.$$

Diese B - Werte für 0°C sind z.B. in einer Tabelle des phys.-chem. Taschenbuches, herausgegeben von H. Staude, Leipzig, in Band I, Seite 924 angegeben.

Zur Umrechnung auf andere Temperaturen kann man sich mit Vorteil der Beziehung

$$B = \frac{2,11 b}{1 + \frac{T}{18 T_k}} \left(1 - \frac{3 T_k}{T} \right) \quad T_k = \text{kritische Temp.}$$

bedienen, wobei man am besten b zuerst aus dem B-Werte bei 0°C bestimmt.

Der zweite Virialkoeffizient B ist für alle Gase, ausser He, H₂, O₂ und Ne, bei Zimmertemperatur negativ und wird als Volumengrösse meist in ccm gemessen.

Für Aethylen errechnet sich der B-Wert für 26°C zu -158 ccm.

Zur Errechnung des Molgewichtes mittels den Schwebedrucken von Luft und Aethylen ergibt sich die korrigierte Formel zu

$$M_{\text{Aethylen}} = M_L \frac{P_L}{P_{\text{Ae}}} \left(\frac{1 + B_{299,3} \cdot \frac{P_{\text{Ae}}}{R T} - B_{\text{Luft}} \frac{P_{\text{Luft}}}{R T}}{1} \right)$$

wobei M_L = Molgewicht Luft = 28,961

P_{Ae} = Schwebedruck von Aethylen

P_{Luft} = Schwebedruck von Luft

$B_{299,3}$ = - 158 ccm (berechn. aus $B_{273,3}$). B-Wert für Aethylen bei 26°C

$B_{273,3}$ = - 183 ccm (aus Staude)

B_{Luft} = - 8 ccm (aus Tabellen im Eucken) B-Wert für Luft bei 26°C

Gekürzt ergibt die obige Formel

$$M_1 = M_2 \frac{p_2}{p_1} \cdot \text{Korrekturfaktor}$$

Der Faktor für Aethylen bestimmt sich zu 0,99805 bei 299,3° K.

Damit ergibt sich das nach Fig. 4 gemessene und berechnete Molgewicht für Aethylen zu

$$\text{Molgewicht Aethylen} = \frac{28,961 \cdot 249,10}{256,55} \cdot 0,99805 = 28,061$$

=====

Der genaue Wert liegt bei 28,052. Dies entspricht einem Fehler von 0,3 Promille, was noch ganz in der Fehlergrenze der Temperaturschwankungen liegt.

Die Genauigkeit der Mikroschwebewaage ist durch die Thermostatisierung und die Empfindlichkeit der Waage bestimmt. Letztere ist derart, dass ein Skalenteil einer Dichteänderung von $3 \cdot 10^{-8}$ gr/ccm entspricht. Dies ist in der Größenordnung der Präzisionsschwebewaage, wie sie von A. Stock und G. Ritter angegeben wird. Da das Waagegehäuse nicht thermostatisiert ist, rühren die Abweichungen in den Messungen im wesentlichen von Temperaturschwankun-

gen her, die jedoch innerhalb von $0,1 - 0,5^{\circ}\text{C}$ liegen. Es muss daher die Temperatur des Gehäuses wie diejenige des Raumes festgestellt werden. Berücksichtigung der Temperaturschwankungen kann wegen der ganzen Anordnung der Zuleitung nicht vorgenommen werden. Zwischen zwei Wägungen sollten also die Temperaturdifferenzen möglichst klein gehalten werden.

Eine weitere Schwierigkeit bei der Reproduzierbarkeit der Messungen tritt deshalb ein, weil das ganze Waagesystem äusserst empfindlich auf Erschütterungen ist. So empfiehlt es sich, die Lage des Waagebalkens durch die Mikrometerskala zu markieren und die Messungen stets von derselben Markierung aus zu beginnen. Durch einfaches Ablesen nach der Messung lässt sich dann die Verschiebung, sofern eine solche während der Messungen eingetreten ist, beobachten. In einem solchen Falle müssen die Messungen wiederholt werden, bis keine Verschiebung eingetreten ist.

II. ÜBER DIE ELEKTROLYSE VON BERNSTEINSÄURE

A. EINLEITUNG:

Im Jahre 1850 fand Kolbe¹⁾, dass bei der Elektrolyse einer wässrigen, gesättigten Lösung von Natriumsuccinat mit Platinelektroden am positiven Pol neben Sauerstoff und Kohlendioxyd ein brennbares Gas entsteht. 1864 bestimmte Kékulé²⁾ bei der Elektrolyse mit einem Diaphragma das Kathodengas zu Wasserstoff, das Anodengas zu Kohlendioxyd und Aethylen. Petersen³⁾ untersuchte die Elektrolyse von Succinaten unter verschiedenen Bedingungen und fand ausser O₂, H₂, CO₂, C₂H₄, CO noch Spuren von C₂H₂. Die Mehrzahl der Beobachter stellten sich den Reaktionsmechanismus so vor, als ob zunächst Succinoxylradikale entstehen, die dann weiter in Kohlendioxyd und Aethylen zerfallen:



Nach Fichter und Fritsch⁴⁾ besteht ein strenger Parallelismus zwischen den Produkten der Elektrolyse zweibasischer Säuren und der thermischen Zersetzung ihrer Peroxyde. Acetylen und Kohlenoxyd rühren jedenfalls vom oxydativen Abbau der Bernsteinsäure her, wobei der dazugehörige Reaktionsmechanismus allerdings nur vermutungsweise bekannt ist.

Es war von Interesse zu erfahren, ob bei der Elektrolyse der Bernsteinsäure das Lösungsmittel eine Rolle spielt. Um diese Frage zu entscheiden, wurde die Elektrolyse in schwerem Wasser durchgeführt, bezw. deuterierte Bernsteinsäure in leichtem Wasser zersetzt und die isotope Zusammensetzung der Reaktionsprodukte genauer untersucht.

1) Kolbé, Ann. 113, 244 (1860).

2) Kékulé, Ann. 131, 79 (1864).

3) Petersen, Z. phys. chem. 33, 701 (1900).

4) Fichter u. Fritsch, Helv. 6, 329 (1923).

B. EXPERIMENTELLES

a) Elektrolyse und Gasanalyse

1. Wegen der Kostspieligkeit des schweren Wassers und der schweren Bernsteinsäure mussten die Versuche mit möglichst kleinen Substanzmengen in kleinen Elektrolyseuren durchgeführt werden. Ferner musste ein Verfahren ausgearbeitet werden, um das zunächst entwickelte Gasgemisch sauber in seine Bestandteile zu zerlegen, damit diese auf der Gaswaage auf ihre isotope Zusammensetzung hin geprüft werden konnten. An die Güte der Trennung wurden dabei ungewöhnliche Anforderungen gestellt, die in Hinsicht auf die geringen Gasmengen - im Durchschnitt für die Präzisionswaage 60 ccm, für die Mikroschwebewaage 3 ccm Aethylen - schwierig zu erfüllen sind. Schon Spuren von Kohlenmonoxyd oder Acetylen können bei Deuterioäthylen die Resultate stark verfälschen.
2. Zur Untersuchung diente die in Fig. 1 skizzierte Anordnung, die links den Elektrolyseur und rechts den Analysenteil zeigt.

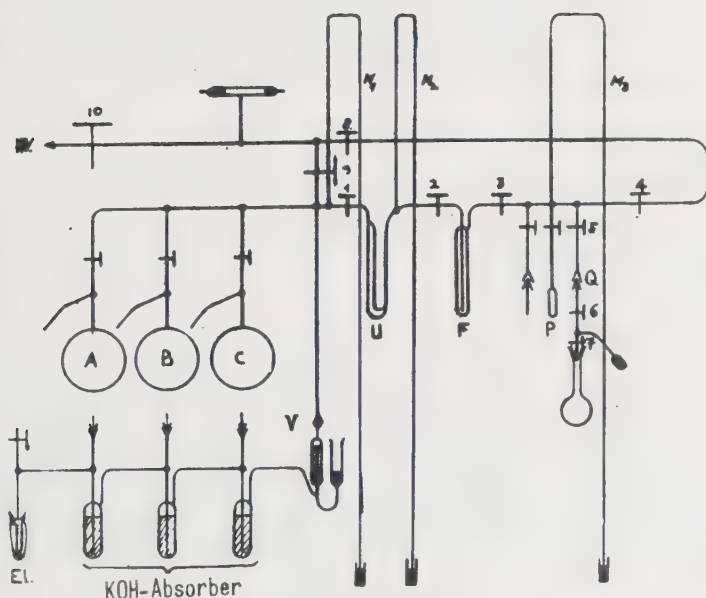


Fig. 1 Elektrolyseur und Analysen-Apparatur

In den nur 8 ccm fassenden Elektrolyseur (E1) sind in 4 mm Abstand zwei blanke Platinbleche von 3 x 1 cm Kantenlänge eingeschmolzen. Die Elektrolysen-gase perlen durch 3 mit 40 %iger Kalilauge gefüllte Waschfläschchen von ca. 30 ccm Inhalt, in denen das CO₂ absorbiert wird. Die Restgase treten durch Quecksilberventil in die Vorratskolben A, B, C. Der Analysenteil ist möglichst kompensiös hinsichtlich der Rohre und Hähne gehalten. Im U-Rohr (U) wird der Wasserdampf mit CO₂-Methanolgemisch beseitigt und in der Falle (F) Acetylen und Aethylen mit flüssiger Luft ausgefroren. Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlen-monoxyd werden abgesaugt. Bei bekanntem Volumen lässt sich zwischen Hahn (3) und (4) durch Kondensation in der Pipette (P) und anschliessendes Verdampfen aus dem Druck am Manometer (M3) die entwickelte Menge Acetylen und Aethylen messen. In der Absorptionsvorrichtung (Q) werden die Gase von den letzten Verunreinigungen vollständig gereinigt. Um das Aethylen vom Acetylen zu trennen, wird das Gasgemisch über einer 20 %igen Lösung von Mercuricyanid in 2 normaler NaOH während 5 Minuten stehen gelassen. Bei Anwesenheit von Acetylen bildet sich ein weissflockiger Niederschlag. Das aus reinem Aethylen bestehende Restgas wurde dann über Hahn (8) bei geschlossenem Hahn (3) durch das auf -80° C gehaltene U-Rohr in (F) kondensiert und schliesslich zwischen Hahn (3) und (4) zurückgemessen. So konnte der Anteil an Acetylen genau bestimmt werden. Die isotope Zusammensetzung des Aethylens wurde schliesslich durch die Gaswägung ermittelt.

b) Synthesen der Hexa- bzw. Tetra-deuterierten Bernsteinsäure

Zwei verschiedene Wege wurden zur Darstellung von deuterierter Bernsteinsäure beschritten:

1. aus Aethantetrakarbonsäure

Nach Münzberg⁵⁾ weiss man, dass sämtliche Wasserstoffatome der Malonsäure mit schwerem Wasser austauschen können, die Karboxylgruppen momentan, die Methylengruppe mit einer Halbwertszeit von etwa 15 Minuten. Daher darf man erwarten, dass sämtliche Wasserstoffatome der Aethantetrakarbon-säure ebenfalls in ein derartiges Austauschgleichgewicht treten werden, wodurch schliesslich die deuterierte Bernsteinsäure zugänglich sein sollte.

5) F.K. Münzberg, Z. phys. chem. (B) 31, 18 (1935).



Der Aethantetrakarbonsäureäthylester wurde nach Bischoff und Bach⁶⁾ hergestellt. Da sich schon die wässrige Lösung der Aethantetrakarbonsäure beim Erwärmen rasch in Bernsteinsäure und Kohlendioxyd zersetzt, wurde die Verseifung des Esters in 2n- Kalilauge bei Zimmertemperatur durch 10-tägiges Stehen bewirkt. Der Austausch erfolgte in 99,6 %-igem schwerem Wasser. Dieses wurde nachher durch Destillation im Vakuum bei Zimmertemperatur wieder zurückgewonnen und seine Dichte nach einer Reinigung durch Zusatz wasserfreier Soda und festen Permanganats bestimmt. Aus den Mengenverhältnissen von Säure im Wasser, sowie dessen Dichte konnte auf den Deuteriumgehalt in der Säure geschlossen werden. Zum Austausch und zur Zurückgewinnung des schweren Wassers diente die in Fig. 2 dargestellte Anordnung, die an die Hauptapparatur (Fig. 1) bei (Q) angeschlossen wurde.

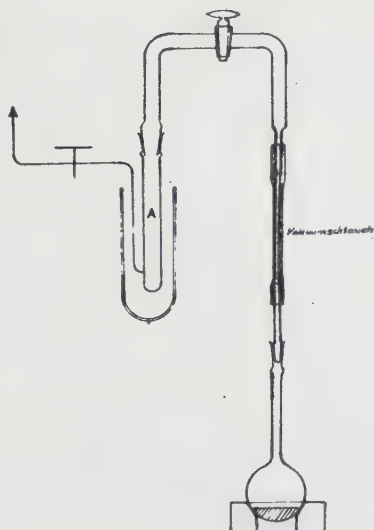


Fig. 2
Apparatur zum Austausch
der Wasserstoffatome.

6) Bischoff, Bach, B 16, 1046 (1883).

Die Apparatur besteht aus einer Ausfrier tasche (A), deren Inneres durch einen weiten Schliff zugänglich ist. Die zum Austausch bereite Säure befindet sich im Kolben (K), der durch einen Vakuumschlauch mit der Ausfrier tasche verbunden ist. Das schwere Wasser wird im Hochvakuum in die mit CO_2 -Methanolgemisch gekühlte Ausfrier tasche destilliert.

Die Dekarboxylierung erfolgte bei 190° in einem Bad von konzentrierter Schwefelsäure. Das freiwerdende Kohlendioxyd wurde mit flüssiger Luft in der Ausfrier tasche kondensiert und später volumetrisch bestimmt. Es zeigte sich stets eine 98 - 100 %ige Dekarboxylierung. Der Schmelzpunkt der so erhaltenen Bernsteinsäure wurde mit 182°C beobachtet; der Schmelzpunkt gewöhnlicher Bernsteinsäure liegt bei 182° .

2. Ausführung der Synthese

a) Darstellung von Aethantetrakarbonsäureäthylester

4,6 g Na wurden in 200 ccm absolutem Alkohol in einem 2 Liter-Schliffkolben gelöst. Zur erkalteten Lösung wurden 32 g frisch destillierter Malonester zugefügt und die klare gelbliche Lösung mit ca. 300 ccm absolutem Aether versetzt. Diese Lösung wurde gut verschlossen stehen gelassen, bis sie sich nach ungefähr 10 Minuten zu trüben begann. 25,4 g Jod in 200 ccm absolutem Aether wurden portionenweise unter gutem Rühren zugegeben, wobei sofort Entfärbung eintrat. Zu Ende der Reaktion war die Lösung leicht gelblich. Sie wurde mit 200 ccm Wasser versetzt, um das Natriumjodid herauszulösen. Der oben schwimmende Aether wurde dekantiert und die wässrige Lösung nochmals ausgeäthert. Die Aetherlösungen wurden zusammengegossen und mit 100 ccm Natriumthiosulfatlösung gut ausgeschüttelt. Die Lösung war darauf anfänglich farblos, wurde jedoch nach längerem Stehen wieder gelblich. Sie wurde mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, geschieden und auf dem Wasserbade eingedampft. Es blieben ungefähr 100 ccm eines gelblichen Oeles zurück, das beim Abkühlen einen weissen, nadelförmigen Kristallbrei bildete. Dieser wurde in ca. 100 ccm aufgenommen und in einer Kristallisierschale an der Luft langsam verdampfen gelassen. Dabei bildeten sich lange Nadeln von Aethantetrakarbonsäureäthylester, die zwischen Filterpapier getrocknet und im Hochvakuum während 24 Stunden vom letzten Aether befreit wurden. Der Schmelzpunkt lag bei 76° , was mit der Literaturangabe übereinstimmte. Ausbeute: 14,0 g; 44 % der Theorie entsprechend.

b) Darstellung von Aethantetrakarbonsäure aus dem Aethylester

14 g (0,044 Mole) Aethantetrakarbonsäureäthylester wurden in einem 1 Liter-Schliffkolben mit 880 ccm 0,2 n Kalilauge übergossen und während 10 Tagen an dunklem Orte verschlossen aufbewahrt. Schon nach wenigen Stunden löste sich ein Teil des Esters. Durch gutes Umrühren wurde das Lösen befördert. Nach 10 Tagen wurde die Lösung auf 50 ccm 40%iger eiskühlte Schwefelsäure gegossen und ausgeäthert. Der Aether wurde auf dem Wasserbade verdampft, wobei sich ein gelblicher Kristallbrei ausschied. Dieser wurde aus Aceton-Aether umkristallisiert, wobei schöne, grosse Nadeln auskristallisierten. Dieselben wurden abgenutscht und am Hochvacuum während 24 Stunden getrocknet. Beiläufig wurde festgestellt, dass beim Trocknen kein Kohlendioxyd abgespalten wird.

Ausbeute: 7,5 g, was 82,8 % der Theorie entspricht.

Der Schmelzpunkt wurde bei 163-167°C unter Zersetzung beobachtet. Nach der Literatur sollte er bei 167-169°C liegen.

c) Austausch mit schwerem Wasser

1.) Austausch Ansatz: 9,848 g Säure

9,5 ccm D₂O 89,05 %

Nach dem Austausch: 8,915 g Säure

Dichte des DOD nach dem Austausch: 30,00 %.

Der Verlust von ungefähr 1 g Säure deutet darauf hin, dass diese noch Kristallwasser enthielt und damit auch das schwere Wasser auf eine 30 %ige Dichte herabsetzte.

2.) Austausch Ansatz: 8,915 g Säure

20 ccm DOD 89,05 %

Nach dem Austausch: 8,961 g Säure

Dichte des DOD nach dem Austausch: 87,57 %.

3.) Austausch Ansatz: 8,961 g Säure

9,5 ccm DOD 99,6 %.

Nach dem Austausch: 8,710 g Säure

Dichte des DOD nach dem Austausch: 98,00 %.

Warum eine Gewichtsabnahme nach dem dritten Austausch eingetreten ist, konnte nicht erklärt werden. Es wurde Sublimation oder leichte Zersetzung angenommen. Das abdestillierte schwere Wasser reagierte leicht sauer.

d) Deklarboxylierung

8,710 g Deuteroäthantetrakarbonsäure (0,041 Mole) wurden in einem 100 ccm - Kolben auf Hochvakuum evakuiert und mit Stickstoff auf Atm.-Druck gefüllt. Dann wurde der Kolben mittels eines Schwefelsäurebades langsam auf 190° erhitzt. Die Zersetzung der Säure trat bei 145° langsam ein und wurde bei 160° heftig. Bei 180° war die Säure eine bräunliche Flüssigkeit. Durch Wegnehmen des Bades wurde diese gekühlt und nach dem Erstarren am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 5,229 g, was einer theoretischen Ausbeute von 102,7 % entspricht.

Die Säure war nach dem Erkalten leicht bräunlich. Diese wurde in 30 ccm Wasser aufgenommen, auf ca. 60° erwärmt und mit 2 Messerspitzen Aktivkohle gereinigt, filtriert und umkristallisiert.

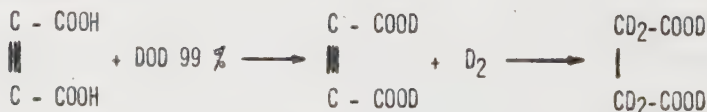
Ausbeute: 4,59 g, was 97 % der Theorie entspricht.

Der Schmelzpunkt zeigte einen Wert von 182,5°C, bei einem theoretischen Wert von 183° für reine Bernsteinsäure.

3. Aus Acetylendikarbonsäure

Diese wurde mit schwerem Wasser ausgetauscht und hernach katalytisch mit Deuterium zu Tetradeuteriobernsteinsäure deuteriert.

Reaktionsschema:



Die Acetylendikarbonsäure wurde nach Angabe der Organic Syntheses⁷⁾ hergestellt. Es zeigte sich, dass die Säure nur dann hydrierbar war, wenn zu deren Herstellung absolut reine Chemikalien verwendet wurden.

Zur Hydrierung bzw. Deuterierung bedurfte es einer speziellen Apparatur (Fig. 3), um den Austausch des entwickelten Deuteriums zu verhindern.

Das Deuterium wurde durch Elektrolyse entwickelt und durch ein Ventil (V) in ein evakuiertes Hydrier- bzw. Deuteriergefäß geleitet. Das entwickelte Deuterium wurde durch ein Coulombmeter gemessen. Das dazugehörige Mess-System ist in Fig. 4 abgebildet.

Das schwere Wasser wurde mit 3-4 Amp. elektrolysiert. Die Stromstärke konnte in Amp. No. 1 in Fig. 4 abgelesen werden. Im Nebenschluss wurde das

7) Organic Syntheses collectiv volume II 177.

Coulombmeter (C) mit 0,1 - 0,3 Amp. (ablesbar in Amp.meter No. 2 betätigt.) Aus der im Coulombmeter entwickelten Knallgasmenge und dem Verhältnis der beiden Stromstärken konnte die entwickelte Deuteriummenge errechnet werden.

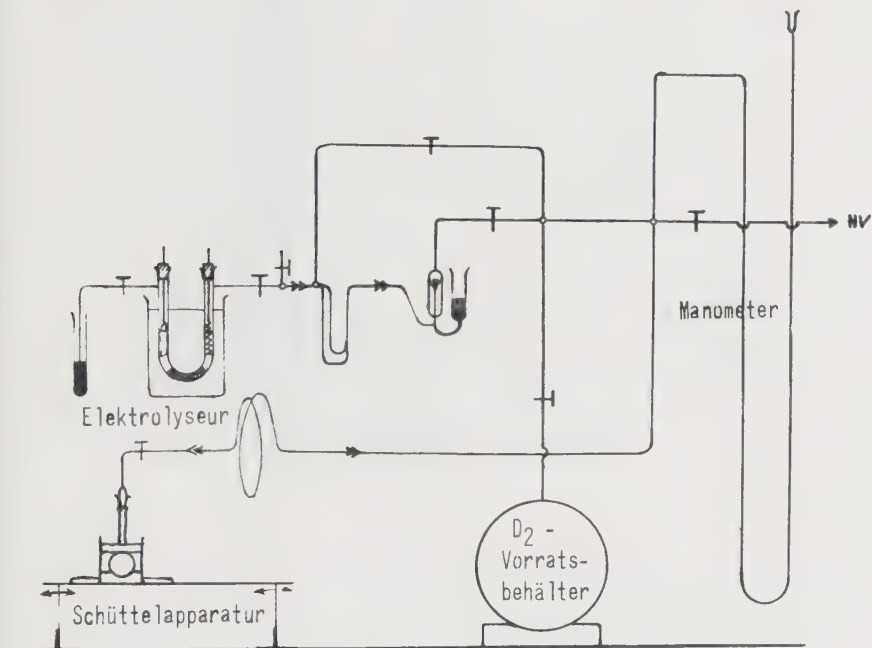


Fig. 3 Deuteriumapparat.

Da es sich zeigte, dass die direkte Deuterierung der Dreifachbindung zu langsam erfolgte, wodurch die Messung am Coulombmeter zu ungenau wurde, schaltete man in die Apparatur ein Vorratsgefäß (B) für Deuterium ein. Dieser Ballon wurde auf Ueberdruck gefüllt und bei Abnahme des Deuteriumgehaltes von Zeit zu Zeit nachgefüllt, wobei sich das rasch entwickelte Deuterium genau messen liess.

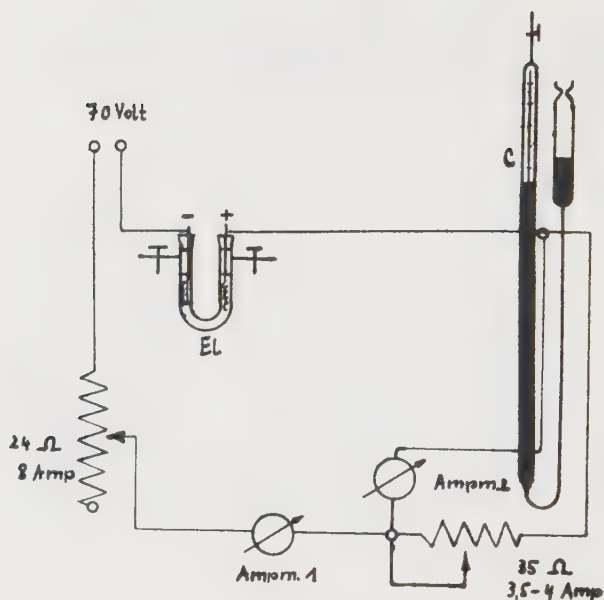


Fig. 4 Schaltschema der Deuterierapparatur

4. Praktische Ausführung der Synthese

a) Darstellung von Acetylendikarbonsäure

In einem 1-Liter-Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflusskühler wurden 100 g (0,861 Mole) Fumarsäure mit 200 ccm Wasser übergossen und im Ölbad zum Sieden gebracht. Dann wurden unter gutem Rühren bei der $\approx 100^{\circ}\text{C}$ Siedetemperatur innerhalb von $1\frac{1}{2}$ Stunden 47 ccm Brom (1,7 Mole) durch den Tropftrichter so rasch als möglich zugefügt. Die sich bildende α, α' -Dibrombernsteinsäure wurde stets bei Siedetemperatur gehalten. Nach vollständigem Verbrauch des Broms wurde die gelbliche Lösung auf 10° abgekühlt, der weisse Kristallbrei über einer Glasnutsche abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und zwischen Filterpapier getrocknet. Ausbeute: 204 g, was 86,7 % der Theorie entspricht.

100 g (0,365 Mole) α, α' - Dibrombernsteinsäure wurden in methanolischer Kalilauge von 120 g KOH und 700 ccm Methanol (über Aktivkohle dest.) gelöst und $1\frac{1}{2}$ Stunden mit Rückflusskühler auf dem Wasserbade gekocht. Die Lösung reagierte darnach noch alkalisch. Daraufhin wurde sie auf 10^0 abgekühlt, das Gemisch des weissen Kalisalzes der Acetylendikarbonsäure mit Kaliumbromid abgenutscht und mit 100 ccm Methanol nachgewaschen. Die Ausbeute betrug 135 g, was 84,5 % der Theorie entspricht.

Die Kristallmasse von $\text{KOOC-C}\equiv\text{C-COOK} + 2 \text{ KBr}$ wurde nun in 270 ccm Wasser gelöst und eine Lösung von 8 ccm H_2SO_4 in 30 ccm Wasser hinzugefügt. In der Folge schied sich ein weisser Kristallniederschlag aus, der über Nacht stehen gelassen wurde. Am Morgen wurde abgenutscht und der Niederschlag von neuem in 240 ccm Wasser mit 60 ccm chemisch reiner Schwefelsäure conc. gelöst. Diese schwefelsaure Lösung wurde 5 mal mit 100 ccm Aether ausgeäthert. Auf dem Wasserbade wurde der Aether eingedampft und die zurückbleibende Lösung gekühlt, worauf sich ein schöner, weisser Kristallbrei von reiner Acetylendikarbonsäure bildete. Zur Trocknung wurde dieser zwischen Filterpapier und nachher 48 Stunden im Exsikkator über conc. Schwefelsäure behandelt. Ausbeute: 24,6 g, was 44 % der Theorie entspricht.

Der Schmelzpunkt wurde bei $170 - 172^0$ unter Zersetzung beobachtet.

b) Hydrierung bzw. Deuterierung der Acetylendikarbonsäure

Im Verlaufe dieser Versuche zeigte sich, dass Acetylendikarbonsäure in Aether sowohl mit Palladium auf Bariumsulfat als Träger, wie auch mit Platinoxyd hydriert werden kann. Ebenso zeigte sich, dass das Mono- wie auch das Dinatriumsalz der Säure mit Platinoxyd in wässriger Lösung gut hydrierbar ist. Aus den hydrierten Produkten liess sich ohne Schwierigkeit eine reine Bernsteinsäure gewinnen.

Einen etwas andern Verlauf nahm die Deuterierung. In absolutem Aether war mit Pd/BaSO_4 -Katalysator die Aufnahme des Deuteriums gegenüber dem Wasserstoff bedeutend verlangsamt. Auch liess sich eine vollständige Deuterierung nicht erreichen. Dies machte sich beim Schmelzpunkt durch eine leichte Depression und schwache Zersetzung unter Kohlendioxydentwicklung bemerkbar. Die Deuterierung in schwerem Wasser zeigte eine noch deutlichere Verlangsamung in der Aufnahme von Deuterium. Eine vollständige Deuterierung war auch hier nicht möglich.

VERSUCHE:

Hydrierversuch H₁



Ansatz: 2 g Acetylendikarbonsäure (0,0175 Mole)

500 ccm Aether abs.

6 g Pd/BaSO₄ - Katalyt

Deuterierversuch D₁



Ansatz: 2 g Acetylendikarbonsäure

500 ccm Aether absolut

6,6 g Pd/BaSO₄ - Katalyt

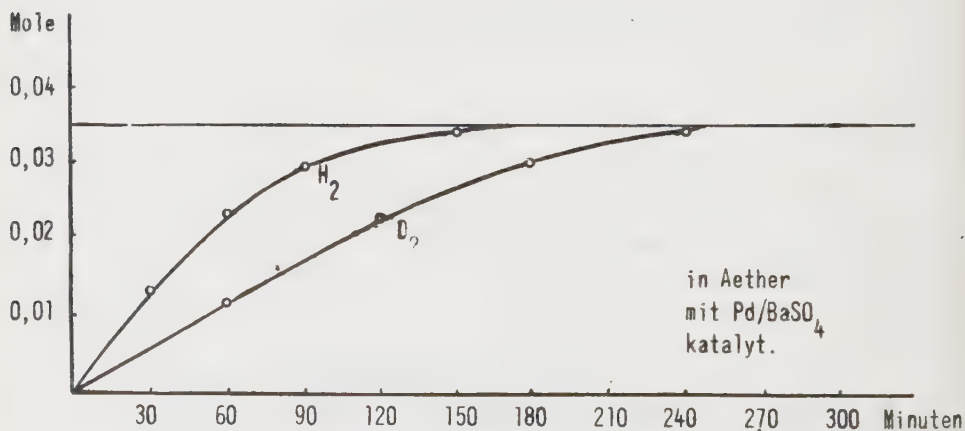


Fig. 5 Hydrierungs- bzw. Deuterierungs-Diagramm der Versuche H₁ und D₁

Deuterierversuch D₂



Ansatz: 1 g Deuterioacetylendikarbonsäure
 50 ccm Aether
 20 mgr PtO

Diese Deuterierung benötigte 10 Stunden. Sie verlief anfänglich rasch, wurde langsamer, bis sich das PtO zusammenballte, und dann stand die Aufnahme still.

Der Schmelzpunkt der Deuteriobernsteinsäure wurde mit 181° beobachtet.

Hydrierversuch H₂



Ansatz: 1 g Acetylendikarbonsäure (0,008 Mole)
 20 mgr PtO
 5,5 ccm HOH dest. als Lösungswasser
 420 mgr Na₂CO₃ calc.

Deuterierversuch D₃



Ansatz: 500 mgr Acetylendikarbonsäure (0,0043 Mole)
 7,5 ccm DOD 78,49 %
 20 mgr PtO

Die Deuterierung verlief innerhalb von 6 Stunden gut, wenn auch nicht ganz vollständig. Das Deuterium wurde aus einem 99,6 %igem DOD entwickelt.

Die Dichtebestimmung des DOD nach der Deuterierung ergab eine Erhöhung der Dichte von 78,49 % auf 79,20 %. Die deuterierte Bernsteinsäure ergab einen Schmelzpunkt von $173 - 175^{\circ}$ und zeigte schwache CO₂-Entwicklung.

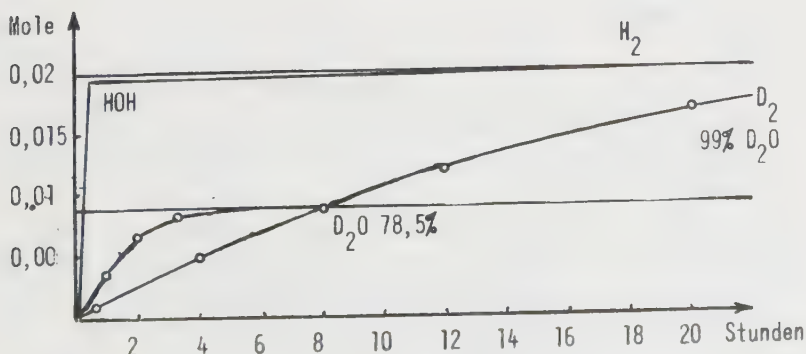


Fig. 6 Hydrierungs- bzw. Deuterierungs-Diagramm der Versuche H₂, D₃, D₄

Deuterierungsversuch D₄



Ansatz: 1 g deuterierte Acetylendikarbonsäure (98 %ige)
5,5 ccm DOD 99 %ig.
420 mgr Na₂CO₃ calc.

Die Deuterierung verlief innerhalb von 24 Stunden nicht vollständig (ca. 85 %ig). Sie wurde unter den gleichen Bedingungen wie Hydrierversuch H₂ ausgeführt. Die aussergewöhnliche Langsamkeit der Deuterierung fällt dabei auf. Die Dichte des schweren Wassers konnte nach der Deuterierung leider nicht festgestellt werden, da 5,5 ccm für das Pyknometer zuwenig sind. Es wurde kein Schmelzpunkt bestimmt. Nach dem Abdestillieren des schweren Wassers wurde das Mononatriumsalz der Bernsteinsäure sofort zur Elektrolyse verwendet.

C. ERGEBNISSE UND DISKUSSION DER ELEKTROLYSENERGEBNISSE

1. Ergebnisse:

a) Leichte Bernsteinsäure

Um die Zuverlässigkeit der Anordnung und der Gastrennung, sowie die Bedingungen zur Erreichung einer höchstmöglichen Ausbeute an Kohlenwasserstoffgasen zu prüfen, wurden zunächst Blindversuche in gewöhnlichem Wasser mit gewöhnlicher Bernsteinsäure gemacht.

1. Versuch: 7,5 ccm einer 6 %igen Bernsteinsäurelösung wurden unter Eiskühlung mit 0,033 Amp./ccm elektrolysiert. Die Ausbeute an Kohlenwasserstoffgasen betrug nur 1-2 %, auf den entwickelten und nicht-absorbierten Gasanteil berechnet.

2. Versuch: 7,5 ccm einer 40 %igen Lösung von NaOOC-CH₂-CH₂-COONa wurden mit Eiskühlung und 0,045 Amp./ccm elektrolysiert. Der Lösung wurde ein Tropfen Phenolphthalein zugegeben. Nach 30 Minuten des Elektrolysierens war die Lösung deutlich alkalisch. Die Ausbeute an Kohlenwasserstoffgasen war äusserst gering.

3. Versuch: 7,5 ccm einer 20 %igen Lösung von NaOOC-CH₂-CH₂-COOH mit 1 g Bernsteinsäure als Bodenkörper wurden unter Eiskühlung mit 0,1 Amp./ccm elektrolysiert. Die Ausbeute an Kohlenwasserstoffen betrug 15,6 %, auf die entwickelten und nicht-absorbierten Gase bezogen.

Die Gaswägung mit der Präzisionswaage ergab ein Molekulargewicht von $27,986 \pm 0,003$. Daraus wurde auf Verunreinigung durch $\text{HC}\equiv\text{CH}$ geschlossen. Das Acetylen wurde qualitativ als Acetylenkupfer nachgewiesen und quantitativ mit einer 20 %igen Mercuricyanidlösung in 2n NaOH absorbiert. Die nochmalige Wägung des Restgases ergab ein Molgewicht von $28,061 \pm 0,006$ gegenüber einem theoretischen Wert von 28,052 für Äthylen.

Aus diesen Versuchen ging hervor, dass Bernsteinsäure in wässriger Lösung bei der Elektrolyse fast keine Kohlenwasserstoffe gibt. Das Dinatriumsalz der Bernsteinsäure liefert ebenfalls nur sehr geringe Mengen. Dagegen bekommt man vom Mononatriumsalz befriedigende Ausbeuten an Acetylen und **Äthylen**, wenn durch Zugabe fester Bernsteinsäure die alkalische Reaktion verhindert wird.

Um die Abhängigkeit der Bildung von Acetylen und Äthylen von der Stromdichte zu ermitteln, wurden eine Anzahl von Elektrolysierversuchen mit 20 %iger $\text{NaOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{COOH}$ -Lösung und fester Bernsteinsäure als Bodenkörper gemacht. Die Resultate sind in Fig. 7 wiedergegeben.

Die Kohlenwasserstoffbildung nimmt mit steigender Stromdichte bis 0,1 Amp./ cm^2 zu. Dann bleibt die Summe der Kohlenwasserstoffe ungefähr konstant, während sich die Bildung von Acetylen auf Kosten derjenigen von Äthylen schwach vermehrt.

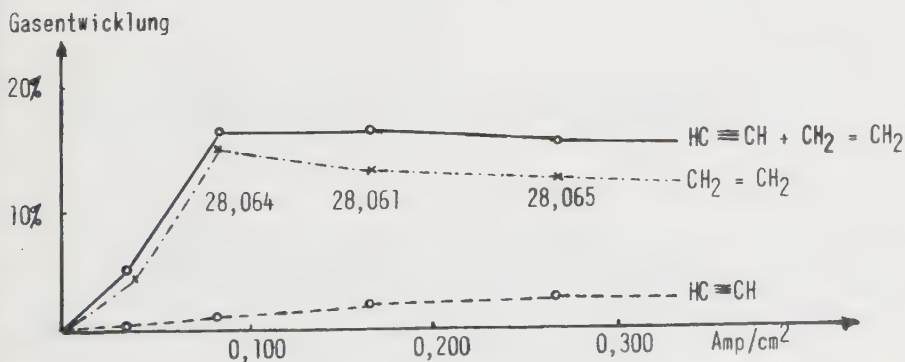


Fig. 7 Entwicklung von $\text{HC}\equiv\text{CH} + \text{CH}_2=\text{CH}_2$ in Funktion der Stromdichte 20 %iger $\text{NaOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ -Lösung.

Da sich die Herstellung von reiner deuterierter Bernsteinsäure als recht schwierig erwies, wurden, um mit kleineren Mengen auszukommen, dieselben Versuche mit 10 %iger $\text{NaOOC-CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ -Lösung wiederholt. Zugleich wurden dadurch die Ausbeuten bei geringerer Konzentration bekannt. Die Resultate sind in Fig. 8 wiedergegeben. Es wurden dabei keine Molegewichtsbestimmungen mit der Gaswaage gemacht. Es zeigt sich, dass eine geringere Konzentration des Elektrolyten bei gleicher Stromdichte eine verminderte Kohlenwasserstoffbildung zur Folge hat.

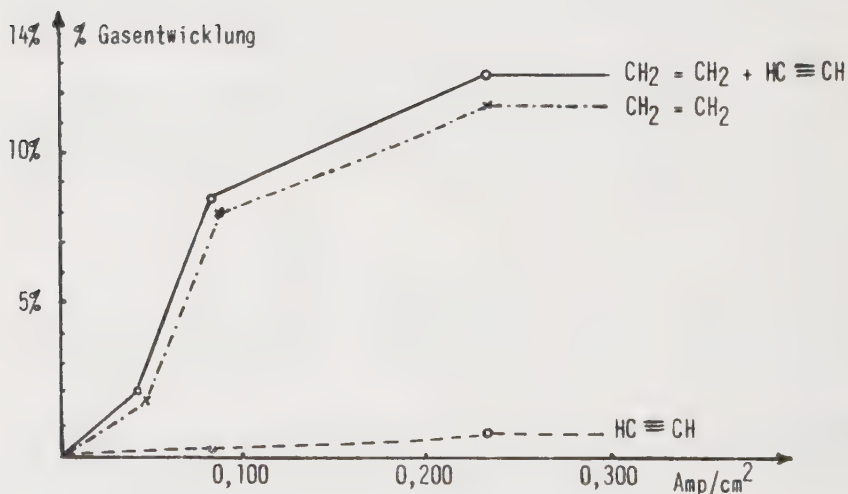


Fig. 8 Entwicklung von $\text{HC} \equiv \text{CH} + \text{CH}_2 = \text{CH}_2$ in Funktion der Stromdichte 10 %iger $\text{NaOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ -Lösung.

Im Gegensatz zu Fig. 7 zeigt sich, dass mit steigender Stromdichte die Acetylen- und die Äthylen-Bildung verstärkt wird.

4. Versuch: 1,375 g Bernsteinsäure mit 0,610 g Na_2CO_3 calc. wurden mit 6 ccm DOD 93 %ig gelöst und auf 1 g Bernsteinsäure als Bodenkörper in den Elektrolyseur gefüllt. Es wurde mit 0,150 Amp./ccm elektrolysiert. Vor der Gaswägung wurde das Acetylen absorbiert.

Resultat der Gaswägung des Aethylens: $28,094 \pm 0,006$.

Wegen des gegen reines C_2H_4 (M.G. = 28,052) etwas zu hohen Resultates wurde zur Beseitigung von CO_2 -Spuren das Gas nochmals während 48 Stunden über der alkalischen Mercurcyanidlösung stehen gelassen.

Die erneute Wägung des Aethylens ergab jedoch einen praktisch unveränderten Wert von $28,099 \pm 0,006$.

5. Versuch: Versuch 4 wurde unter gleichen Konzentrationsbedingungen, jedoch mit 0,1 Amp./ccm, wiederholt.

Das Resultat der Gaswägung ergab: $28,085 \pm 0,006$.

6. Versuch: Versuch 6 sollte zeigen, ob Aethylen seinen Wasserstoff mit dem Deuterium des Lösungsmittels austauscht. Es wurde daher das Gas aus Versuch 5 während 12 Stunden über einer 20 %igen Lösung von $Hg(CN)_2$ in 2n NaOD stehen gelassen. Dabei sollte eventuell noch vorhandenes CO_2 und Acetylen absorbiert und dem Aethylen Gelegenheit gegeben werden, seinen leichten Wasserstoff gegen schweren des Lösungsmittels auszutauschen, sofern es unter diesen Bedingungen austauschfähig ist.

Resultat der Gaswägung: $28,027 \pm 0,006$.

Es fand also eher eine Abnahme, sicher jedoch keine Zunahme des Molekulargewichtes statt.

7. Versuch: Um die Ergebnisse von Versuch 4 und 5 nochmals zu überprüfen, wurde in einem grösseren Elektrolyseur, der dieselben Dimensionen des Elektrodenraumes aufwies, noch einmal eine 20 %ige Lösung von $NaOOC-CH_2-CH_2-COOH$ in 95,3 %igem DOD mit 0,270 Amp./ccm elektrolysiert.

Die Gaswägung ergab: Aethylen + Acetylen $27,967 \pm 0,006$

Aethylen $28,068 \pm 0,006$

Die Versuche über die Elektrolyse von deuteriumfreier Bernsteinsäure lassen sich dahin zusammenfassen, dass die Zusammensetzung des entstehenden Aethylens durch schweres Wasser nicht beeinflusst wird. Das Lösungsmittel greift also in den Reaktionsmechanismus der Zersetzung nicht unmittelbar ein.

Aus Versuch 4, 5, 6, 7 ergibt sich ein Durchschnittswert für das Aethylen von 28,069, der nur um 0,06 % über dem theoretischen Wert 28,052 liegt. Damit ist eine zuverlässige Basis zur Beurteilung der Versuche mit deuterierter Bernsteinsäure gewonnen.

b) Deuteriobernsteinsäure

Die Deuteriobernsteinsäure wurde, soweit das Natriumsalz noch nicht vorlag, wie z.B. in den Versuchen D₃ und D₄, mit Soda in ihr Mononatriumsalz

verwandelt. Wenn genügend Deuteriobernsteinsäure vorhanden war, wurde mit 20 %iger, andernfalls mit 10-20 %iger Lösung elektrolysiert.

8. Versuch: Elektrolyse von Deuteriobernsteinsäure, synthetisiert aus Aethantetrakarbonsäure.

20 ccm einer 20 %igen Lösung von Mononatriumdeuteriobernsteinsäure wurde mit 0,300 Amp./ccm bei Eiskühlung elektrolysiert.

$$\begin{array}{rcl} \text{Gaswägung: } CD = CD + CD_2 = CD_2 & & 30,746 \\ CD_2 = CD_2 & & 31,176 \end{array}$$

Das Molekulargewicht 31,176 entspricht einem Deuteriumgehalt von 79,6 %.

9. Versuch: Elektrolyse von Deuteriobernsteinsäure, synthetisiert aus Acetylendikarbonsäure in Aether. (Deuterierversuch D₁)

14 ccm einer 20 %igen NaOOC-CD₂-CD₂-COOH-Lösung wurde mit 0,2 Amp./ccm bei Eiskühlung elektrolysiert.

$$\begin{array}{rcl} \text{Gaswägung: } CD = CD + CD_2 = CD_2 & & 28,212 \pm 0,006 \\ CD_2 = CD_2 & & 28,967 \pm 0,006 \end{array}$$

Das Molekulargewicht 28,967 entspricht einem Deuteriumgehalt von nur 23 %.

10. Versuch: Elektrolyse von Deuteriobernsteinsäure, synthetisiert aus schwerer Acetylendikarbonsäure (Deuterierversuch D₂).

280 mgr NaOOC-CD₂-CD₂-COOH wurden in 3 ccm HOH mit 0,3 Amp./ccm elektrolysiert.

Es wurden nur ca. 4 ccm Gas entwickelt und gereinigt.

$$\text{Gaswägung: Mikroschwebewaage: } CD_2 = CD_2 \quad 30,12.$$

Das Molekulargewicht 30,12 entspricht einem Deuteriumgehalt von 53 %.

11. Versuch: Elektrolyse von Deuteriobernsteinsäure, synthetisiert aus Acetylendikarbonsäure in DOD 78,49 % (Deuterierversuch D₃).

6 ccm einer ca. 20 %igen Lösung von NaOOC-CD₂-CD₂-COOH wurden mit 0,166 Amp./ccm bei Eiskühlung elektrolysiert.

$$\text{Gaswägung: Mikroschwebewaage: } CD_2 = CD_2 \quad 30,12.$$

Das Resultat mit dem Molekulargewicht 30,12 entspricht einem Deuteriumgehalt von 53 %.

12. Versuch: Elektrolyse von Deuteriobernsteinsäure, synthetisiert aus Deuterioacetylendikarbonsäure (Deuterierversuch D₂).

6 ccm einer 20 %igen wässrigen Lösung von NaOOC-CD₂-CD₂-COOH wurden mit 0,3 Amp./ccm bei Eiskühlung elektrolysiert.

$$\text{Gaswägung: Mikroschwebewaage: } CD_2 = CD_2 \quad 31,11.$$

Das Molekulargewicht 31,11 entspricht einem Deuteriumgehalt von 76,40 %.

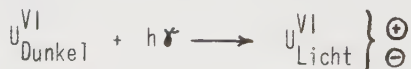
Aus den Resultaten der Elektrolyse von Deuteriobbernsteinsäure ergibt sich, dass keine der synthetisch hergestellten Säuren einen über 80 % liegenden Deuteriumgehalt hat. Der höchste Gehalt von 79,6 % Deuterium wurde bei einer Deuteriobbernsteinsäure erreicht, die durch Austausch und Dekarboxylierung von Aethantetrakarbonsäure hergestellt wurde. Die tieferen Deuteriumgehalte rühren durchwegs von deuterierten Acetylendikarbonsäuren her. Dort ist es auffällig, dass trotz dem hohen D_2O -Gehalt des Lösungsmittels so geringe Deuteriumgehalte im Aethylen beobachtet wurden. Diese Tatsache kann durch die Annahme erklärt werden, dass bei der Hydrierung mit einem Gemisch von H_2 und D_2 , bezw. in einem H und D enthaltenden Wasser der leichte Wasserstoff zur Hydrierung einer Dreifachbindung bevorzugt herangezogen wird. Einen Hinweis dafür kann man in der langsamer verlaufenden Deuterierung bei Versuchen sehen. Dies muss zur Folge haben, dass das Lösungsmittel (DOD) nach einer Deuterierung einen höheren Prozentsatz an Deuterium enthält als vor dem Versuch. In der Tat liess sich dies auch beim Deuterierversuch D_3 eindeutig ermitteln, wo das D_2O mit einem D-Gehalt von 78,49 vor der Deuterierung zu einem D-Gehalt von 79,20 % nach der Deuterierung anstieg.

Aus diesen Beobachtungen geht hervor, dass die Methode der Hydrierung bezw. der Deuterierung von Acetylendikarbonsäure zu Deuteriobbernsteinsäure wenig geeignet ist, um einen hohen Deuteriumgehalt in der Bernsteinsäure zu erhalten. Der Weg des Austausches dürfte besser sein. Wenn dies bei der Aethantetrakarbonsäure noch nicht in völlig befriedigendem Masse erreicht wurde, so dürfte der Umstand darin zu suchen sein, dass Aethantetrakarbonsäure leicht zersetzlich ist, so dass vor dem vollständigen Austausch mit schwerem Wasser sich schon etwas Bernsteinsäure bildet, die natürlich nicht mehr austauschfähig ist.

III. ÜBER DIE PHOTOLYSE ESSIGSAURER URANYLACETAT-LÖSUNGEN IM SICHTBAREN LICHT

A. EINLEITUNG

Nach E. Baur und A. Rebmann ^{1) 2)} kann die photochemische Umsetzung zwischen Uranylsalzen und Essigsäure je nach der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches verschieden verlaufen. Es kann photokatalytischer Zerfall der Essigsäure in Methan und CO₂ eintreten, oder es kann eine nicht katalytische Reaktion, nämlich die der Essigsäure, unter Disproportionierung in Aethan und CO₂ stattfinden. Diese letztere Umsetzung findet besonders bei der Anwesenheit von vielen Acetationen statt, wobei gleichzeitig sechswertiges Uran zu vierwertigem reduziert wird. Zur Erklärung dieser Tatsache hat Baur eine Vorstellung entwickelt, nach welcher das sechswertige Uran, der "Sensibilisator", durch Lichtabsorption sowohl oxydierend als auch reduzierend wirken kann, vergleichbar den Vorgängen an den beiden Elektroden in einer elektrolytischen Zelle. Die Photolyse wird als eine "molekulare Elektrolyse" aufgefasst. Die aufgenommene Lichtenergie wird in einem Oxydations-Reduktions-Prozess verausgabt. Der Vorgang lässt sich nach Baur folgendermassen ausdrücken:



Die aus dieser Theorie sich ergebende Folgerung dieses gleichartigen Verlaufs von Photolyse und Elektrolyse wird durch die Gleichartigkeit der Photolyse von Essigsäure in Gegenwart von Uranylacetat und der Elektrolyse von Essigsäure bei kleiner Stromdichte gestützt.

In beiden Fällen werden dieselben Reaktionsprodukte erhalten.

Der Sensibilisator braucht sich jedoch nicht dauernd chemisch zu verändern. Seine Wirksamkeit kann sich auf die Energieübertragung beschränken. Durch Zusatz von gewissen Stoffen, wie z.B. MnSO₄, FeSO₄, CuSO₄ sogenannter Desensibilisatoren, kann die Photolyse gehemmt werden.

1) E. Baur und A. Rebmann, Helv. 5 221 (1922).

2) E. Baur und A. Rebmann, Helv. 5 233 (1923).

Nach C. Neuberg³⁾ soll bei der Umsetzung zwischen Uranylsalzen und Essigsäure im Licht Glyoxalsäure auftreten. Die Beobachtung, dass sich Uranylacetatlösungen in Essigsäure im Licht nur beim Durchleiten von CO₂ bzw. H₂ oder N₂ zersetzen soll, beruht nach H. Euler⁴⁾ darauf, dass hierbei der die Reduktion des sechswertigen Urans verhindernde Luftsauerstoff aus der Lösung entfernt wird. Wird kein Gas eingeleitet, tritt die Umsetzung trotzdem, jedoch viel langsamer ein.

Nachdem der Reaktionsmechanismus der Elektrolyse von Essigsäure mittels Deuterium von K. Clusius und W. Schanzer⁵⁾ genauer untersucht worden ist, lag es nahe, auch die Photolyse der Essigsäure unter ähnlichen Bedingungen vorzunehmen.

In dieser Richtung liegen Studien von K. Clusius und W. Schanzer^{6) 7)} vor. Dabei wurden Lösungen von CH₃DOOD in DOD, im Quarz-Ultraviolett bestrahlt, und die isotope Zusammensetzung des entwickelten Methans mit der Gaswaage geprüft. Es zeigte sich, dass in 2 Versuchen 21 % bzw. 36 % des Methans aus CH₃D, der Rest aus CH₄ bestand. Diese Feststellungen wurden durch weitere Versuche von K. Clusius und M. Geldmacher⁸⁾ ergänzt, bei denen der Zerfall der Essigsäure durch Zugabe von Uranylacetat als Sensibilisatoren bereits im sichtbaren Licht erzwungen wurde. Die Resultate ergaben beim Methan einen Anteil von 71 % an CH₃D und 29 % an CH₄. Der Unterschied in der isotypen Zusammensetzung gegenüber den früheren Arbeiten (6, 7) wird durch die Verschiedenheit der Bestrahlung erklärt.

Die hier vorliegende Arbeit soll die Ueberprüfung und Vertiefung der Kenntnisse des ganzen Problems erbringen.

B. EXPERIMENTELLES

Zur Belichtung der Essigsäure mit Uranylacetat als Sensibilisator dienten 6 Rundkolben aus Jenaer Glas von ca. 500 ccm Inhalt, mit Zerschlageventilen (Fig. 1). Die Zusammensetzung der Lösungen war so gewählt, dass nach der Erfahrung von Rebmann und Baur die Bildung von Methan gegenüber derjenigen von Aethan möglichst in den Vordergrund trat.

3) C. Neuberg, Biochem. Z. 13, 308 (1908).

4) H. Euler, B. 37, 3415 (1904).

5) K. Clusius u. W. Schanzer, Z.phys.chem. 192, 273 (1943).

6) K. Clusius u. W. Schanzer, B. 75, 1795 (1942).

7) K. Clusius u. W. Schanzer, Z.phys.chem. 192, (1943).

8) K. Clusius u. M. Geldmacher, Z.f. Elektrochemie und angew. phys. Chem. 53, (4) 177 (1949).

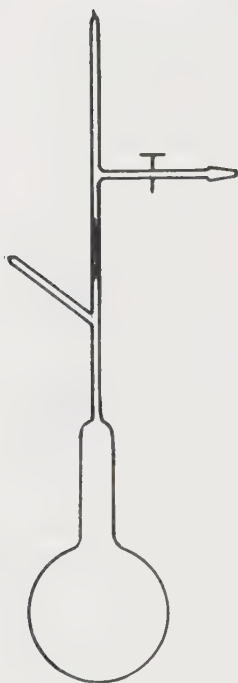


Fig. 1

Kolben zur Belichtung von CH_3COOH
bzw. CH_3COOD im Tageslicht.

Die Kolben wurden mit etwa 15 ccm einer Lösung von frisch destilliertem Essigsäureanhydrid und wasserfreiem, bei 100°C getrocknetem Uranylacetat in HOH bzw. DOD (99,5 % D) gefüllt. Vor dem Zuschmelzen des Ballons pumpte man die Luft sorgfältig weg. Die Kolben wurden vom 27. April 1949 bis 21. Oktober 1949 auf dem Institutsdach an einem durch elektrischen Antrieb gedrehten Rad dem Tages- bzw. dem Sonnenlicht ausgesetzt. Alle Ballons erhielten dadurch exakt dieselben Lichtsummen. Bei allen Ballons änderte sich die Farbe der Lösung mit der Dauer der Bestrahlung von gelb in grünlich, während gleichzeitig ein grünlich-grauer Niederschlag ausfiel.

Zur quantitativen Messung, Reinigung und Rektifikation der entstandenen Gase, sowie zur Aufarbeitung der unzersetzten Essigsäure diente die in Fig. 2 dargestellte Apparatur. Vor den Messungen wurde die ganze Apparatur volumenmäßig genau geeicht. Die Ballons wurden mit dem Schliff (S) an die Apparatur angeschlossen. Dann wurde das Zerschlageventil durch einen Magneten zerstört und die Gase vorerst bis zu Hahn 1 expantiert. In allen

Ballons war ein starker Ueberdruck (ca. 2 Atm. absoluter Druck) vorhanden. Dann strichen die flüchtigen Bestandteile zunächst durch eine mit flüssigem Sauerstoff gekühlte Ausfrierfalle (A), wobei Essigsäure, Wasser und Kohlendioxyd kondensiert zurückgehalten wurden. Das noch flüchtige Methan kondensierte bis zu einem Dampfdruck von ca. 11 mm in der Ausfrierfalle (B) durch Kühlung mit flüssigem Stickstoff. Das in (B) kondensierte Methan (Fig. 2) wurde bei geschlossenem Hahn 3 und 5 in den Ballon (D) expandiert. Aus dem abgelesenen Druck und dem vorher ermittelten Volumen wurde das entwickelte Methan quantitativ gemessen. Zur Bestimmung des Isotopengehaltes wurde das Gas an Aktivkohle absorbiert und in die Rektifizierkolonne kondensiert, rektifiziert und mittels der Schwebewaage gewogen.

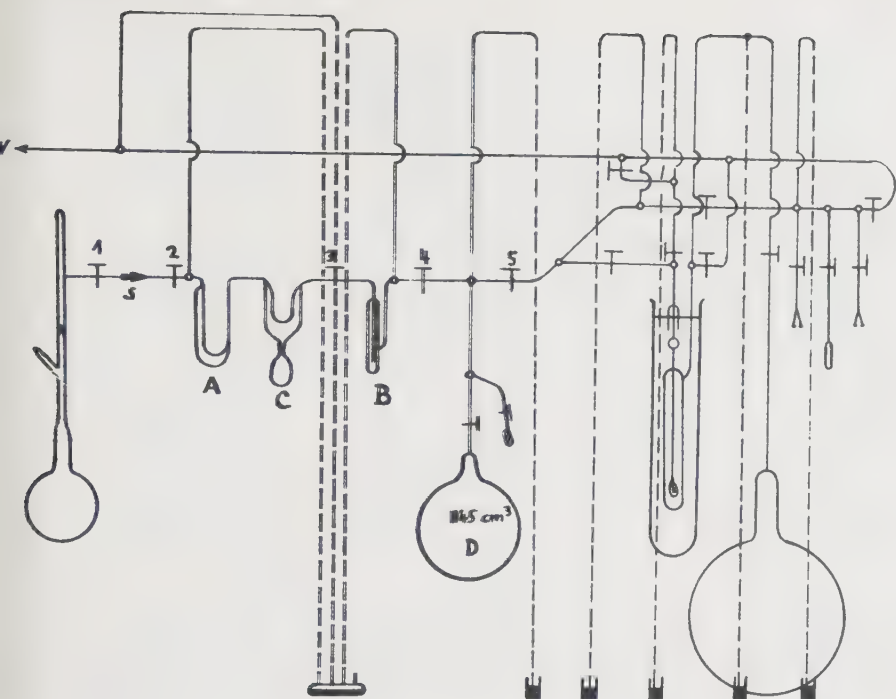


Fig. 2 Apparatur zur Messung, Reinigung und Rektifikation der aus CH_3COOH bzw. CH_3COOD entwickelten Gase.

Das in (A) zurückgehaltene Kohlendioxyd wurde darauf bei -70°C verdampft und im Ballon (D) quantitativ gemessen. Zur Bestimmung der Reinheit wurde das Gas über 40 %iger KOH absorbiert, wobei aus allen Ballons ein Restgas von 2-5 ccm übrig blieb, das sich durch Wägung mit der Mikroschwebewaage eindeutig als Aethan erwies. Eine exakte Isotopenbestimmung des Aethans war wegen der geringen Gasmenge nicht möglich. Um einen photokatalytischen Austausch des schweren Wassers mit dem leichten Wasserstoff der Methylgruppe der Essigsäure nachzuweisen und gegebenenfalls in Rechnung zu stellen, destillierte man vorerst die in (A) zurückgehaltene Essigsäure in die Abschmelzampulle (C), um nachher diese Säure mit einer Stromdichte von 0,22 Amp./ccm zu elektrolysieren. Das dabei nach der Gleichung



TABELLE 1

Ballon		1	2	3	4	5	6
Lösungs- zusammen- setzung in gr & Mol en	Essigsäureanhydrid	5,475 gr 0,0517 Mole	5,485 gr 0,0335 Mole	5,505 gr 0,0539 Mole	5,410 gr 0,0530 Mole	5,515 gr 0,0540 Mole	5,525 gr 0,0547 Mole
	Leichtes Wasser	9,82 gr 0,5446 Mole	9,54 gr 0,5310 Mole	9,675 gr 0,5370 Mole			
	Schweres W. 99,5 %				10,185 gr 0,509 Mole	10,345 gr 0,517 Mole	10,505 gr 0,513 Mole
	Uranylacetat	0,72 gr 1,79 · 10 ⁻³ Mole	0,740 gr 1,90 · 10 ⁻³ Mole	0,755 gr 1,840 · 10 ⁻³ Mole	0,763 gr 1,88 · 10 ⁻³ Mole	0,765 gr 1,91 · 10 ⁻³ Mole	0,770 gr 1,915 · 10 ⁻³ Mole
Belichtungsdauer:		27. April 1949	bis	21. Okt.	1949	4250 Stunden	
Bemerkungen:		Umschlag in	grün-grau	grün-grau	grün-grau	grün-grau	grün-grau
Bildung von Gasen 1. <u>Methan</u>	Methan (CH ₄)	Ballon 1 platzt	433,5 mm 2,708 · 10 ⁻²	416,5 mm 2,601 · 10 ⁻²	355,0 mm 2,217 · 10 ⁻²	399,5 mm 2,501 · 10 ⁻²	386,0 mm 2,411 · 10 ⁻²
	Zersetzanteil auf Essigsäure bezogen	vorzeitig u. konnte daher nicht ausgewertet werden.	25,3 %	24,10 %	20,93 %	23,16 %	22,36 %
Methanwägung:	Methan Molgewicht nach 1. Rektifikation		16,054 g	16,085 g			
	CH ₃ D 1. Rektifikation				16,18	16,36	16,184
Bemerkungen					16,37 (33 % CH ₃ D)	16,362 (32 % CH ₃ D)	16,317 (28 % CH ₃ D)

2. <u>CO₂</u>	Kohlendioxyd	436,0 mm 2,74 · 10 ⁻²	418,0 mm 2,57 · 10 ⁻²	245,0 mm 1,54 · 10 ⁻²	403,5 mm 2,536 · 10 ⁻²	388,5 mm 2,442 · 10 ⁻²
3. <u>CH₃-CH₃</u>	Zersetzungsanteil auf Essigsäure bezogen	25,6 %	24,34 %	14,52 %	23,48 %	22,32 %
Aethan-Wägung	Aethan (CH ₃ -CH ₃)	Zu wenig Aethan, um eine Wägung durchzuführen				
	Aethan-Molgewicht					
	1. Wägung					30,97 g
	2. Wägung					30,99 g
Aethan aus Essigsäure durch Elektrolyse	1. Wägung	30,336	31,872	30,514	31,284	30,705 (32,1 % D)
	2. Wägung	30,060	30,050	30,360 (17,5 % D)	30,659	30,720
	1. Desorption				30,624 (29,8 % D)	30,409
	2. Desorption					
Dichte- bestimmung des Wassers bzw. D ₂ O	1. Bestimmung			97,60 %	98,18 %	98,33 %
	2. Bestimmung			97,60 %	98,10 %	98,34 %
KMnO ₄ - Titration	Mole U ^{VI} → U ^{IV}	3,3 · 10 ⁻⁴	3,62 · 10 ⁻⁴	11,82 · 10 ⁻⁴	4,74 · 10 ⁻²	2,98 · 10 ⁻⁴
Titration in ccm		8,4	9,2	29,9	12,5	7,6
n/10 KMnO ₄						

entstandene Aethan wurde durch Kalilauge gewaschen, zur Reinigung von Aktivkohle desorbiert und seine isotope Zusammensetzung mit der Gaswaage bestimmt.

Zur Untersuchung des Farbänderungseffektes, der vermutlich durch eine Reduktion des U^{VI} in U^{IV} zu erklären war, wurden die Ballons nach Abdestillation der letzten Spuren freier Essigsäure mit Stickstoff gefüllt, vorsichtig 5 ccm oberhalb des Zerschlageventils geöffnet und mit 1/10 n-Kaliumpermanganatlösung unter Ausschluss von Sauerstoff titriert. In allen Ballons fand ein Permanganatverbrauch statt.

Die Ergebnisse der Analysen aus den 6 Ansätzen (3 mit leichtem Wasser und 3 mit schwerem Wasser), sowie der Aufarbeitung der zu elektrolysierenden Essigsäure sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Um die Anordnung (Fig. 2) zu prüfen, wurden zunächst die Kolben mit leichtem Wasser geöffnet, wobei Kolben 1 durch zu grossen Ueberdruck beim Versuch des Herauslösen der im Zerschlageventil auskristallisierten Uransalze zersprang. Bei Ballon 4 trat gegenüber den Parallelversuchen die grau-grüne Verfärbung früher auf. Vergleicht man die Kohlendioxydbildung dieses Ballons mit derjenigen der übrigen, so fällt auf, dass sie um 30 % kleiner ist. Offenbar hängt das anormale Verhalten primär mit der Anwesenheit von etwas Luft zusammen, da bei der Methankondensation etwas Stickstoff gefunden wurde. Entweder war dieser Ballon zu wenig evakuiert, was wenig wahrscheinlich ist, oder er besass ein winziges Loch, das der Prüfung entgangen war. Welchen Einfluss Sauerstoff - nur dieser kommt in Frage - auf die Photolyse der Essigsäure hat, scheint noch nicht genauer untersucht zu sein. Leider konnten die kleinen Mengen Aethan erst bei den beiden letzten Ballons nach den vorher gemachten Erfahrungen quantitativ erfasst und gewogen werden. Wasserstoff konnte bei keinem Versuch gefunden werden.

C. RESULTATE UND DISKUSSION ZU DEN MESSUNGEN

a) Methan bzw. Deuteriomethan und gleichzeitige Aethanentwicklung

Die in den Versuchen der leichten Essigsäure für Methan gefundenen Molgewichte von 16,054 bzw. 16,085 liegen nur um 0,09 % bzw. 0,28 % höher als der theoretische Wert von 16,042, was schon durch die Anwesenheit von 0,1 % Aethan erklärt werden kann.

Bei der Betrachtung der Versuche mit schwerem Wasser fällt auf, dass das entwickelte Methan im Durchschnitt ca. 30 % (auf das 4te Wasserstoffatom bezogen) des Deuteriomethans CH_3D enthält. Aus den nach zweimaliger Rektifikation gemessenen Methanmolgewichten von 16,370, 16,362 und 16,317 geht hervor, dass ein gemischter Essigsäurezerfall vorliegen muss. Die in Versuch 5

und 6 gemessenen geringen Mengen von Aethan ergaben ein Molegewicht von 31,31 bzw. 30,97, also ebenfalls Aethan mit Deuteriumgehalt. Zur Auswertung sind diese Resultate - mit der Mikroschwebewaage ermittelt - nicht von grosser Bedeutung. Wesentlich erscheint hier nur die auffällige stöchiometrische Äquivalenz zur Uranreduktion vom sechswertigen in den vierwertigen Zustand, indem die entsprechenden Rohzahlen grössenordnungsmässig übereinstimmen.

b) Die Bildung von Aethan durch Elektrolyse der Essigsäure

Die Aethangewichte, die aus den Versuchen mit leichter Essigsäure die Gewichte von 30,060 und 30,050 ergaben, liegen bei einem theoretischen Aethangewicht von 30,068 in den Grenzen der Messfehler.

Die Aethangewichte aus den Versuchen mit schwerer Essigsäure ergaben eine wesentliche Erhöhung ihrer Gewichte und sind zur Erklärung des Reaktionsmechanismus von entscheidender Bedeutung. Die Gewichte zeigen durchwegs einen Deuteriumgehalt an. Sie ergeben - bezogen auf einen Deuterioäthanwert von $(\text{CH}_2\text{D}-\text{CH}_2\text{D})$ 32,060 mit 30,366; 30,654 und 30,409 - einen D-Gehalt von 15 %; 29,8 % bzw. 17,5 %.

c) Die Abnahme des D-Gehaltes des schweren Wassers

Auffällig erweist sich die Abnahme des D-Gehaltes der ursprünglich auf 99,5 % D-Gehalt ermittelten schweren Wassers. Diese ergibt sich in Versuch 4, 5, 6 zu 97,6 % bzw. 98,18 %, bzw. 98,33 % D-Gehalt. Damit muss Einbeziehung des Lösungswassers in den Reaktionsmechanismus vorliegen.

D. ZUM MECHANISMUS DER METHAN- BZW. DEUTERIOMETHAN-BILDUNG

Der photokatalytische Zerfall der Essigsäure muss nach den vorliegenden Resultaten auf zwei Arten, die gleichzeitig nebeneinander erfolgen, vor sich gehen.

Das Methan bzw. Deuteriomethan entsteht mit Sicherheit über das Methylradikal, wie es bei der Oxydation von Essigsäure bei kleiner Stromdichte nachgewiesen worden ist. Wie wir aus den Arbeiten von K. Clusius und P. Hölemann⁹⁾ wissen, ist ein Austausch des Methylradikals nach der Gleichung



nicht beobachtet worden und auch wenig wahrscheinlich.

9) K. Clusius u. P. Hölemann, Z.phys.chem. (B) 35, 261 (1937).

Für die Bildung von Deuteriomethan kann nur ein Zerfall der Essigsäuremolekel nach der Brutto-Reaktion



in Frage kommen, die aber jedenfalls nicht vorwiegend abläuft, sonst müsste das entwickelte Methan zum grossen Teil aus CH_3D bestehen, während es von diesem Gas nur etwa 30 % enthält und im übrigen aus CH_4 besteht.

Die Bildung von CH_4 kann aber nur so erfolgen, dass das vierte leichte Wasserstoffatom aus der Methylgruppe einer zweiten Molekel-Essigsäure stammt. Dies ist prinzipiell nur nach folgender Brutto-Gleichung möglich:



Da andere Zersetzungsprodukte weitgehend fehlen, entsteht für jedes Molekül CH_4 eine Molekel Deuterioessigsäure mit α -substituiertem Deuteriumatom und einer Molekel CO_2 . Die Methan- bzw. Deuteriomethan- und CO_2 -Bildung stimmen experimentell, wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, sehr gut überein. Bei allen Versuchen ist gegenüber CH_4 und CH_3D eine leicht vermehrte CO_2 -Bildung festzustellen, die gerade in der Grössenordnung der nebenbei verlaufenden $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ bzw. $\text{CH}_2\text{D-CH}_2\text{D}$ -Bildung ist.

Die Dichte-Untersuchungen des abdestillierten Wassers ergaben bei allen Ballons durchwegs eine Verringerung des D-Gehaltes. Dies lässt zwingend darauf schliessen, dass neben den voranstehend angeführten Untersuchungen noch ein Austausch des im Methylradikal enthaltenen Wasserstoffs mit dem überschüssigen DOD durch Photokatalyse nach der Brutto-Gleichung



einhergeht.

In Tabelle 2 sind die Resultate aus den Messungen in ihren quantitativen Verhältnissen nach den drei Reaktionsmechanismen geordnet so zusammengestellt, dass sich für den Deuteriumgehalt eine Bilanz bilden lässt.

Die aus Reaktion 2 und 3 gebildete substituierte Deuterioessigsäure muss in ihrem Deuteriumgehalt der Methylgruppe mit dem Deuteriumgehalt des aus der Elektrolyse entwickelten Aethans übereinstimmen, was für Ballon 5 und 6 ganz gut zutrifft, wenn man die Summe von Reaktion 3 und 4 mit dem durch Elektrolyse entwickelten Aethan vergleicht. Man muss dabei bedenken, dass der Umsatz von Reaktion 3 sich nur als Differenz grosser Zahlen aus den Dichtewerten des schweren Wassers ergibt.

Die obige Betrachtung basiert lediglich auf dem prozentualen Deuteriumgehalt der Reaktionsteilnehmer. Daher ändert sich nichts an der Deutung, wenn z.B. statt zweier Molekeln CH_3D eine Molekel CH_4 und eine Molekel CH_2D_2 ins

TABELLE 2

	Ballon 5	Ballon 6
Am Zerfall beteiligte Essigsäure Molekel in Molen	0,1080	0,1094
CH ₃ D, entstanden nach Reaktion 3 in Molen	0,800 · 10 ⁻²	0,675 · 10 ⁻²
CH ₄ , entstanden nach Reaktion 2 in Molen	1,701 · 10 ⁻²	1,755 · 10 ⁻²
CH ₂ DCOOD, entstanden nach Reaktion 2 in Molen	1,701 · 10 ⁻²	1,755 · 10 ⁻²
CH ₂ DCOOD, entstanden nach Reaktion 3	1,360 · 10 ⁻²	1,200 · 10 ⁻²
Summe der CH ₂ DCOOD - Bildung aus Reaktion 2 u. 3 in Molen	3,061 · 10 ⁻²	2,955 · 10 ⁻²
D-Gehalt in Aethan auf CH ₂ D-CH ₂ D bezogen in Molen D in M % D	3,200 · 10 ⁻² 29,8 %	2,830 · 10 ⁻² 32,8 %
D-Gehalt des Wassers vor Reakt. 3	99,50 %	99,50 %
D-Gehalt des Wassers nach " 3	98,10 %	98,34 %
Differenz des D-Gehaltes	1,4 %	1,16 %

Auge gefasst wird. Sicher wird auch CH₂D₂ gebildet, etwa nach Reaktion 2 aus CH₂DCOOD u.s.w. Doch ändert sich dadurch nichts an der Deuteriumbilanz, wenn wir reaktions-kinetische Unterschiede in erster Näherung vernachlässigen.

Die bei der Zersetzung der Essigsäure in geringem Mass auftretende Aethanentwicklung muss analog der Aethanbildung bei der anodischen Oxydation der Essigsäure nach der Gleichung



vor sich gehen. Diesem Oxydations-Prozess entspricht ein äquivalenter Reduktions-Prozess des sechswertigen Urans in vierwertiges, wie durch die Titration mit KMnO₄ bewiesen wurde.

IV. ZUSAMMENFASSUNG

I. MIKROSCHWEBEWAAGE

Es wird Aufbau und Verwendung einer Mikroschwebewaage für Gasdichtemessungen beschrieben, die sich bis auf 0,1 % genau ausführen lassen. Das Instrument eignet sich zur Reinheitskontrolle kleinerer Mengen und zur Analyse binärer Gemische von Isotopen.

II. ELEKTROLYSE VON BERNSTEINSÄURE

Bei der Elektrolyse von Bernsteinsäure entstehen an der Anode Aethylen und Acetylen. Anhand genauer Bestimmungen mit der Gaswaage konnte gezeigt werden, dass bei der Verwendung von schwerem Wasser als Lösungsmittel das Aethylen keinen Austausch seiner Wasserstoffatome mit dem Deuterium des Wassers vollzog. Weiterhin wurden zwei Synthesen zur Darstellung von deuterierter Bernsteinsäure beschrieben. Einerseits wurde mit schwerem Wasser ausgetauschte Aethantetrakarbonsäure durch Dekarboxylierung in Bernsteinsäure übergeführt, andererseits durch Deuterierung von Acetylendikarbonsäure, Bernsteinsäure hergestellt. Bei der Deuterierung der Acetylendikarbonsäure zeigte sich, dass leichter Wasserstoff an der Dreifachbindung bevorzugt gegenüber schwerem Wasserstoff angelagert wird. Bei beiden Synthesen wurde eine vollständige Deuterierung nicht erreicht. Der höchste Deuteriumgehalt im Aethylen bestimmte sich zu 79,6 %.

III. ZUR PHOTOLYSE VON ESSIGSÄURE MIT URANYLACETAT ALS SENSIBILISATOR

Wird eine Lösung von Essigsäure CH_3COOD durch Beigabe von leichtem Uranylacetat in schwerem Wasser in der Sonne belichtet, so enthält das dabei entwickelte Methan durchschnittlich 30 % Deuteriummethan CH_3D . Zur Hauptsache entsteht also CH_4 . Die Bildung des CH_4 kann nur über einen Radikalmechanismus erfolgen. Dagegen ist das Auftreten von CH_3D an einen Radikalmechanismus und gleichzeitig an einen photokatalytischen Austausch des Wasserstoffs der Methylengruppe in der Essigsäure mit schwerem Wasser gebunden. Die bei der Zersetzung auftretenden geringen Mengen von Aethan gehen Hand in Hand mit einer Reduktion des Sensibilisators.

LEBENS LAUF

Am 11. November 1920 wurde ich, Peter Martin Sack als Bürger von Zürich in Zürich geboren. Hier besuchte ich die Primar- und Sekundarschule. Am Institut Minerva erwarb ich mir nach $1\frac{1}{2}$ Jahren Schulzeit ein Handelsdiplom. Ende 1939 schloss ich eine dreijährige Seidenfärberlehre mit dem Fähigkeitsausweis ab. 1943 bestand ich nach zweijähriger Vorbereitung am Institut Minerva die Aufnahmeprüfung an die E.T.H. 1948 verliess ich die E.T.H. mit Diplomabschluss als Ingenieur-Chemiker. Die vorliegende Arbeit wurde im Winter 1948/49 in Angriff genommen.

Fachvorlesungen hörte ich vor allem bei den Herren Prof. K. Clusius und Dr. K. Wieland, denen ich an dieser Stelle für das Gebotene von Herzen danken möchte.

